

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 308 240 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
07.05.2003 Patentblatt 2003/19

(51) Int Cl.7: **B24B 1/00, H01F 1/44**

(21) Anmeldenummer: **02021959.8**

(22) Anmeldetag: **30.09.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **30.10.2001 DE 10153547**

(71) Anmelder: **Degussa AG  
40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Gottfried, Helko  
61137 Schöneck (DE)**

- **Pridöhl, Markus, Dr.  
63538 Grosskrotzenburg (DE)**
- **Trageser, Berthold  
63579 Freigericht (DE)**
- **Zimmermann, Guido  
63454 Hanau (DE)**
- **Heberer, Stefan  
63571 Gelnhausen (DE)**
- **Mühlenweg, Helke, Dr.  
61130 Nidderau (DE)**

(54) **Dispersion, enthaltend pyrogen hergestellte Abrasivpartikel mit superparamagnetischen Domänen**

(57) Abrasivpartikel enthaltende Dispersion, die pyrogen hergestellte Partikel enthält, die superparamagnetischen Metalloxid-Domänen in einer nichtmagnetischen Metall- oder Metalloxyd-Matrix aufweisen. Die Dispersion kann eine mittlere Partikelgröße von weniger als 400 nm und eine BET-Oberfläche von 50 bis 600 m<sup>2</sup>/g aufweisen. Die Dispersion kann hergestellt werden, indem die Abrasivpartikel mit mindestens 200 kJ/m<sup>3</sup> di-

spargiert werden. Besonders bevorzugt ist eine Vorrichtung, bei der die Abrasivpartikel unter hohem Druck stehend, über eine Düse entspannt werden und miteinander oder gegen Wandbereiche der Vorrichtung kollidieren. Die Dispersion kann beim chemisch-mechanischen Polieren (CMP) eingesetzt werden.

EP 1 308 240 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Abrasivpartikel enthaltende Dispersion, deren Herstellung und Verwendung.

[0002] Beim chemisch-mechanischen Polieren (CMP-Prozess) von oxidischen und metallischen Oberflächen aus Materialien mit sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten, sogenannten "low-k"-Oberflächen, spielt die Polier-Dispersion eine zentrale Rolle. In der Regel enthält diese Dispersion neben anderen Bestandteilen, Abrasivpartikel oder Mischungen von Abrasivpartikeln. Mit der fortschreitenden Miniaturisierung in der Elektronikindustrie steigen die Anforderungen an die Polier-Dispersion weiter.

[0003] In US 6083839 ist nun die Verwendung von magnetischen Dispersionen im CMP-Prozess zum Polieren von "low-k"-Oberflächen beschrieben. Die Polierteilvorrichtung ihrerseits ist mit magnetischen Spulen, die gleiche oder unterschiedliche Feldstärken induzieren können, versehen, und die räumlich verschieden anzuordnen sind. Ferner kann der Abstand zu der zu polierenden Oberfläche variiert werden und dadurch die Kraftwirkung der magnetischen Partikel auf die zu polierende Oberfläche variiert werden.

[0004] Nachteilig bei der in US 6083839 beschriebenen magnetischen Dispersion ist, dass es sich um nicht einheitliche Partikel, nämlich um eine physikalische Mischung aus Siliziumdioxid bzw. Ceroxid und ferromagnetischen Partikeln handelt, die verschiedene Partikelgrößen, unterschiedliche Härten und unterschiedliches Verhalten in einer wässrigen Dispersion aufweisen können. Die Rolle des Siliziumdioxides bzw. Ceroxides soll die eines Abrasives sein. Die ferromagnetischen Partikel sollen in Verbindung mit den magnetischen Spulen die Bewegung der Partikel bewirken. In der Realität lassen sich die Partikeleigenschaften nicht exakt trennen. So weisen auch die ferromagnetischen Partikel Abrasiveigenschaften auf und neigen zur Reagglomeration und eventuell zur Sedimentation. Andererseits wird die magnetische Beeinflussung nur teilweise auf die nichtmagnetischen Partikel übertragen.

[0005] In US 6238279 ist daher sogar eine Methode beschrieben magnetische Partikel, in diesem Fall Eisenoxid-Partikel, vor dem CMP-Prozess zu entfernen.

[0006] Nachteilig in US 608339 ist ferner, dass die Kraftwirkung und die Bewegung der Dispersion im wesentlichen über die ferromagnetischen Partikel und nicht über die Abrasivpartikel, die den Abtrag der Oberfläche bewirken sollen, erfolgen. Die Abrasivpartikel werden also in der Dispersion durch die Bewegung der ferromagnetischen Partikel mitbewegt, erfahren jedoch keinen Druck auf die Oberfläche. Dies kann zu einer Reduzierung oder ungleichen Abtragung führen.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es eine Dispersion bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist eine Abrasivpartikel enthaltende Dispersion, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie pyrogen hergestellte Partikel enthält, die superparamagnetische Metalloxid-Domänen in einer nichtmagnetischen Metall- oder Metalloiddioxid-Matrix aufweisen.

[0009] Unter Dispersion im Sinne der Erfindung ist zu verstehen, eine Feinverteilung der Abrasivpartikel in einem Medium, enthaltend wässrige und/oder organische Phasen als Dispersionsmittel.

[0010] Unter pyrogen hergestellten Partikel sind hochdisperse Partikel zu verstehen, die in der Gasphase bei hohen Temperaturen erhalten werden. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, Seite 635 ff, 5. Auflage wird dies am Beispiel von Siliziumdioxid näher erläutert.

[0011] Unter Domänen sind dabei räumlich voneinander getrennte superparamagnetische Bereiche in und auf der Oberfläche der Metall- oder Metalloiddioxidmatrix zu verstehen. Bedingt durch den pyrogenen Herstellprozess sind die Abrasivpartikel weitestgehend porenfrei und weisen auf der Oberfläche freie Hydroxylgruppen auf. Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes weisen diese Partikel superparamagnetische Eigenschaften auf. Sie sind jedoch nicht permanent magnetisiert und weisen nur eine kleine Restmagnetisierung auf.

[0012] Unter superparamagnetisch ist die Eigenschaft von Stoffen zu verstehen, bei Abwesenheit äußerer, einwirkender Magnetfelder keine permanente (gleichgerichtete) Anordnung der elementaren magnetischen Dipole aufzuweisen. In Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes weisen sie jedoch ähnlich hohe magnetische Suszeptibilitäten wie ferromagnetische Stoffe auf. Superparamagnetismus tritt auf, wenn der Durchmesser der kristallinen Bereiche in einer normalerweise ferromagnetischen Substanz einen bestimmten, kritischen Wert unterschreitet.

[0013] Der Anteil der superparamagnetischen Domänen der Partikel kann zwischen 1 und 99,6 Gew.-% liegen. In diesem Bereich liegen durch die nicht magnetische Matrix räumlich getrennte Bereiche von superparamagnetischen Domänen vor. Bevorzugt ist der Bereich mit einem Anteil an superparamagnetischen Domänen größer 30 Gew.-%, besonders bevorzugt größer 50 Gew.-%. Mit dem Anteil der superparamagnetischen Bereiche nimmt auch die erzielbare magnetische Wirkung auf die Partikel zu.

[0014] Die superparamagnetischen Domänen können bevorzugt die Oxide von Fe, Cr, Eu, Y, Sm oder Gd enthalten, von denen superparamagnetische Eigenschaften bereits bekannt sind. In diesen Domänen können die Metalloxide in einer einheitlichen Modifikation oder in verschiedenen Modifikationen vorliegen.

[0015] Daneben können auch Bereiche nicht magnetischer Modifikationen in den Partikeln vorliegen. Diese können Mischoxide der nichtmagnetischen Matrix mit den Domänen sein. Als Beispiel hierfür soll Eisensilikat ( $\text{FeSiO}_4$ ) dienen.

Diese nichtmagnetischen Bestandteile verhalten sich bezüglich des Superparamagnetismus wie die nichtmagnetische Matrix. Das heißt, die Partikel sind nach wie vor superparamagnetisch, mit steigendem Anteil der nichtmagnetischen Bestandteile sinkt jedoch die Sättigungsmagnetisierung.

[0016] Besonders bevorzugte superparamagnetische Domäne ist Eisenoxid in der Form von gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mischungen aus gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und/oder Mischungen der vorgenannten mit Eisen enthaltenden, nicht magnetischen Verbindungen.

[0017] Die nichtmagnetische Metall- oder Metalloiddioxidmatrix kann die Oxide der Metalle und Metalloide von Si, Al, Ti, Ce, Mg, Zn, B, Zr oder Ge umfassen. Besonders bevorzugt ist Siliziumdioxid. Neben der räumlichen Trennung der superparamagnetischen Domänen kommt der Matrix auch die Aufgabe zu, die Oxidationsstufe der superparamagnetischen Domäne zu stabilisieren. So wird zum Beispiel Magnetit als superparamagnetische Eisenoxidphase durch eine Siliziumdioxidmatrix stabilisiert.

[0018] Die pyrogen hergestellten Abrasivpartikel der erfindungsgemäßen Dispersion können Partikel mit superparamagnetische Metalloxid-Domänen mit einem Durchmesser von 3 bis 20 nm in einer nichtmagnetischen Metall- oder Metalloiddioxidmatrix sein. Die Partikel können einen Chloridgehalt von 50 bis 1000 ppm und einen Kohlenstoffgehalt von weniger als 500 ppm, bevorzugt weniger als 100 ppm aufweisen.

[0019] Die Partikel weisen in Abhängigkeit von der Führung des pyrogenen Prozesses unterschiedliche Aggregationsgrade auf. Einflußparameter können Verweilzeit, Temperatur, Druck, die Partialdrücke der eingesetzten Verbindungen, die Art und der Ort des Abkühlens nach der Reaktion sein. So kann ein breites Spektrum von weitestgehend sphärischen bis weitestgehend aggregierten Partikel erhalten werden.

[0020] Die Partikel können zum Beispiel durch einen pyrogenen Prozess erhalten werden. Dabei kann eine Verbindung, die die Metallkomponenten der superparamagnetischen Domäne enthält und eine Verbindung, die die Metall- oder Metalloiddioxidkomponente der nichtmagnetischen Matrix enthält, entsprechend dem später gewünschten Verhältnis verdampft werden, mit Luft und/oder Sauerstoff und Brenngas gemischt und in einem Brenner zur Reaktion gebracht werden.

[0021] Die Reaktionspartner, Vorläufer der Metalloxid- oder Metalloiddioxidmatrix und der superparamagnetischen Domänen, können dabei zum Beispiel beide anorganischer oder beide organischer Natur oder ein Gemisch aus anorganischen und organischen Verbindungen sein.

[0022] Die Partikel können durch Adsorption, Reaktionen an der Oberfläche oder Komplexbildung von bzw. mit anorganischen und organischen Reagenzien modifiziert werden.

[0023] Zum Beispiel können die Partikel durch eine nachfolgende Behandlung mit Oberflächenmodifizierungsreagenzien eine teilweise oder vollständig hydrophobierte Oberfläche erhalten. Die Herstellung kann analog denen in DE-A-11 63 784, DE-A-196 16 781, DE-A-197 57 210 oder DE-A-44 02 370, DE-A 198929845, DE-A 4202695, DE-A-4202694 für Siliziumdioxid, Titandioxid und Aluminiumoxid beschriebenen Verfahren erfolgen.

[0024] Die Partikel können ferner teilweise oder vollständig mit einem weiteren Metall- oder Metalloiddioxid umhüllt sein. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die Partikel in einer Lösung enthaltend metallorganische Verbindungen dispergiert werden. Nach Zugabe eines Hydrolyse- oder Kondensationskatalysators wird die metallorganische Verbindung in ihr Oxid überführt, das sich auf den Partikeln abscheidet. Beispiele solcher metallorganischer Verbindungen sind die Alkoxide des Siliziums (Si(OR)<sub>4</sub>), Aluminiums (Al(OR)<sub>3</sub>) oder Titans (Ti(OR)<sub>4</sub>).

[0025] Die Teilchengröße der Abrasivpartikel in der erfindungsgemäßen Dispersion kann in einer bevorzugten Ausführungsform kleiner als 400 nm sein. Besonders bevorzugt ist der Bereich kleiner als 150 nm.

[0026] Die in der erfindungsgemäßen Dispersion dispergierten Partikel können eine BET-Oberfläche zwischen 50 und 600 m<sup>2</sup>/g aufweisen.

[0027] Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Dispersion richtet sich in erster Linie nach der beabsichtigten Verwendung. Um Transportkosten einzusparen wird man eine Dispersion mit möglichst hohem Feststoffgehalt anstreben, während bei bestimmten Anwendungen, wie z.B. beim chemisch-mechanischen Polieren Dispersionen mit niedrigen Feststoffgehalten eingesetzt werden. Bevorzugt gemäß der Erfindung ist ein Feststoffgehalt von 0,1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dispersion, besonders bevorzugt der Bereich zwischen 1 und 30 Gew.-%. In diesem Bereich zeigt die erfindungsgemäße Dispersion eine gute Stabilität.

[0028] Die Dispersion kann einen pH-Wert zwischen 3 und 12 aufweisen. Bevorzugt kann er zwischen 6 und 10,5 liegen. Die Einstellung des pH-Wertes kann durch Säuren oder Basen erfolgen und dient dazu die Stabilität der Dispersion zu erhöhen. Dabei ist zum einen der isoelektrische Punkt der Abrasivpartikel, zum anderen die Stabilität anderer in Dispersion vorhandener Stoffe, zum Beispiel des Oxidationsmittels, zu beachten.

[0029] Als Säuren können anorganische Säuren, organische Säuren oder Mischungen der vorgenannten Verwendung finden.

[0030] Als anorganische Säuren können insbesondere Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Mischungen daraus, und ihre sauer reagierenden Salze Verwendung finden.

[0031] Als organische Säuren finden bevorzugt Carbonsäuren der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>H, mit n=0-6 oder n= 8,10,12, 14, 16, oder Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>H, mit n=0-4, oder Hydroxy-

carbonsäuren der allgemeinen Formel  $R_1R_2C(OH)CO_2H$ , mit  $R_1=H$ ,  $R_2=CH_3$ ,  $CH_2CO_2H$ ,  $CH(OH)CO_2H$ , oder Phthal-säure oder Salicylsäure, oder sauer reagierende Salze der vorgenannten Säuren oder Mischungen der vorgenannten Säuren und ihrer Salze.

**[0032]** Eine Erhöhung des pH-Wertes kann durch Addition von Ammoniak, Alkalihydroxiden, Aminen oder Tetraalkylammoniumhydroxiden erfolgen. Besonders bevorzugt sind Ammoniak und Kaliumhydroxid.

**[0033]** Desweiteren kann die erfindungsgemäße Dispersion 0,3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dispersion, mindestens eines Oxidationsmittels enthalten, welches Wasserstoffperoxid, ein Wasserstoffperoxid-Addukt, wie zum Beispiel das Harnstoff-Addukt, eine organische Persäure, eine anorganische Persäure, eine Iminopersäure, ein Persulfate, Perborat, Percarbonat, oxidierende Metallsalze und/oder Mischungen der vorgenannten sein kann. Besonders bevorzugt sind Wasserstoffperoxid und dessen Addukte.

**[0034]** Aufgrund der verringerten Stabilität einiger Oxidationsmittel gegenüber anderen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Dispersion kann es sinnvoll sein, dieses erst unmittelbar vor der Benutzung der Dispersion hinzuzufügen.

**[0035]** Weiterhin kann die erfindungsgemäße Dispersion mindestens einen Oxidationsaktivator enthalten, dessen Zweck es ist die Oxidationsgeschwindigkeit beim chemisch-mechanischen Polieren zu erhöhen. Geeignete Oxidationskatalysatoren sind die Metallsalze von Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Os, Pd, Ru, Sn, Ti, V und Mischungen daraus. Weiterhin sind Carbonsäuren, Nitrile, Harnstoffe, Amide und Ester geeignet. Die Konzentration des Oxidationskatalysators kann abhängig vom Oxidationsmittel und der Polieraufgabe in einem Bereich zwischen 0,001 und 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dispersion, variiert werden. Besonders bevorzugt ist ein Bereich zwischen 0,01 und 0,05 Gew.-%.

**[0036]** Ferner kann die erfindungsgemäße Dispersion 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dispersion, mindestens eines Korrosionsinhibitors enthalten. Geeignete Inhibitoren umfassen die Gruppe von Stickstoff enthaltenden Heterocyklen wie Benzotriazol, substituierte Benzimidazole, substituierte Pyrazine, substituierte Pyrazole und deren Mischungen.

**[0037]** Um die Dispersion weiter, zum Beispiel gegen Absetzen des Abrasives, Ausflockungen und Zersetzung des Oxidationsmittels zu stabilisieren, können ihr 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dispersion, mindestens eines oberflächenaktiven Stoffes zugesetzt werden, der nichtionischer, kationischer, anionischer oder amphoterer Art sein kann.

**[0038]** Die erfindungsgemäße Dispersion kann auch wechselnde Mengen von Metall- oder Metalloiddoxiden als weitere Abrasive enthalten. In einer besonderen Ausführungsform können diese die Oxide von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Ceroxid und/oder Germaniumoxid sein. Besonders bevorzugt sind pyrogen hergestellte Oxide, sowie ihre physikalischen und chemischen Mischungen. Unter chemischen Mischungen sind solche zu verstehen, die aus den vor der pyrogenen Reaktion gemischten Vorläufern der pyrogenen Oxide resultieren. Chemische Mischungen von pyrogenen Oxiden umfassen auch dotierte Oxide, wie sie zum Beispiel in DE 196 50 500 beschrieben sind. Die erfindungsgemäße Dispersion kann ferner auch magnetische Metallpartikel, wie zum Beispiel Eisenpartikel, enthalten.

**[0039]** Die erfindungsgemäße Dispersion enthält im Gegensatz zu US 6083839 einheitliche Abrasivpartikel, die beim chemisch-mechanischen Polieren zu einem einheitlichen Polierergebnis führen. Ferner zeigt die Dispersion eine wesentlich höhere Stabilität im Bezug auf Reagglomeration und Sedimentation als eine Dispersion, welche ferromagnetische Partikel enthält. Unter Stabilität ist sowohl die Lagerstabilität als auch die Stabilität während des Poliervorgangs zu verstehen. Ferner führen die Partikel der erfindungsgemäßen Dispersion, die den magnetischen und abrasiven Teil in einem Partikel realisieren, dazu, dass diese bei einem angelegten Magnetfeld einen gleichmäßigen Druck auf die zu polierende Oberfläche ausüben. Dies führt zu konstanten Abtragsraten über die gesamte zu polierende Oberfläche.

**[0040]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Dispersion mit Dispergier- und/oder Mahlvorrichtungen, die einen Energieeintrag von mindestens 200 KJ/m<sup>3</sup> bewirken. Hierzu zählen Systeme nach dem Rotor-Stator-Prinzip, zum Beispiel Ultra-Turrax-Maschinen, oder Rührwerkskugelmöhlen. Höhere Energieeinträge sind mit einem Planetenknetzer/-mixer möglich. Die Wirksamkeit dieses Systems ist jedoch mit einer ausreichend hohen Viskosität der bearbeiteten Mischung verbunden, um die benötigten hohen Scherenergien zum Zerteilen der Teilchen einzubringen.

**[0041]** Mit Hochdruckhomogenisierern können Dispersionen erhalten mit Partikelgrößen von kleiner als 150 nm erhalten werden.

**[0042]** Bei diesen Vorrichtungen werden zwei unter hohem Druck stehende vordispergierte Suspensionsströme über eine Düse entspannt. Beide Dispersionsstrahlen treffen exakt aufeinander und die Teilchen mahlen sich selbst. Bei einer anderen Ausführungsform wird die Vordispersion ebenfalls unter hohem Druck gesetzt, jedoch erfolgt die Kollision der Teilchen gegen gepanzerte Wandbereiche. Die Operation kann beliebig oft wiederholt werden um kleinere Teilchengrößen zu erhalten.

**[0043]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren von dielektrischen Schichten, wie Siliziumdioxid und Nitridschichten, Metallschichten,

Metalloidschichten und Schichten aus Materialien mit sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten, sogenannte "Low-k"-Materialien.

[0044] Diese "low-k"-Materialien, in der Regel polymere, organischen Materialien neigen beim chemisch-mechanischen Polieren dazu sich zu deformieren, zum Beispiel sich zu verbiegen. Dies kann zur Bildung nichteinheitlicher Oberflächen beim Polieren führen. Ferner sind diese Materialien in der Regel relativ weich, was zu Kratzern beim Polieren führen kann. Die erfindungsgemäße Dispersion kann insbesondere in Kombination mit Poliervorrichtungen, bei denen die Kraftwirkung der Abrasivpartikel auf die zu polierende Oberfläche nicht mit einem Stempel erfolgt, sondern über magnetische Felder, wie zum Beispiel in US 6083839 beschrieben, erfolgreich zum Polieren von "low-k"-Materialien eingesetzt werden.

[0045] Beim Polieren von Metalloberflächen, bei denen in der Regel ein Oxidationsmittel eingesetzt wird, können die Abrasivpartikel der erfindungsgemäßen Dispersion zugleich als Oxidationskatalysator dienen und dessen Funktion vollständig oder teilweise übernehmen. Insbesondere mit Eisenoxid als superparamagnetischer Domäne der Abrasivpartikel der erfindungsgemäßen Dispersion kann eine Oxidationsbeschleunigung erzielt werden. Durch die Verwendung eines festen Oxidationskatalysators mit definierter Größe kann das in US 6238279 beschriebene Problem der Oxidation der üblicherweise in CMP-Prozessen verwendeten löslichen Eisenverbindungen, wie zum Beispiel Eisen-III-nitrat, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, die zu Eisenoxid-Aggregaten und -Agglomeraten unheitlicher Größe führt, vermieden werden.

[0046] Weiterhin ermöglicht die superparamagnetische Natur der Abrasivpartikel der erfindungsgemäßen Dispersion diese nach dem Polierprozess durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von der verunreinigten Dispersion abzutrennen und gegebenenfalls wieder einzusetzen oder aufzubereiten.

## Beispiele

### Analytik

[0047] Die mittleren Partikelgrößen  $d_{50}$  der erfindungsgemäßen Dispersionen wurden bestimmt mit einem Partikelgrößenanalysator LB-500, Fa. Horiba.

### Pulver

[0048] Die Pulver werden hergestellt wie in der deutschen Anmeldung, Anmelde-Nr. 10140089.6 vom 16.08.2001 beschrieben.

[0049] 0,57 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca. 200°C verdampft und mit 4,1  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff sowie 11  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft in eine Mischzone eingespeist.

[0050] Zusätzlich wird ein Aerosol, das aus einer 25 gewichtsprozentigen wässrigen Eisen(III)chloridlösung mittels einer Zweistoffdüse, erhalten wird, mittels eines Traggases (3  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Stickstoff) in die Mischzone innerhalb des Brenners eingebracht.

[0051] Das homogen gemischte Gas-Aerosol-Gemisch verbrennt dort bei einer adiabaten Verbrennungstemperatur von etwa 1400°C und einer Verweilzeit von etwa 50 msec.

[0052] Die adiabate Verbrennungstemperatur errechnet sich aus der Massen- und Energiebilanz der in den Reaktor eingehenden Stoffströme. Bei der Energiebilanz wird sowohl die Reaktionsenthalpie der Wasserstoffverbrennung und der Umsetzung des Siliciumtetrachlorids zu Siliciumdioxid bzw. des Eisen(III)chlorides zu Eisen(II)oxid berücksichtigt als auch die Verdampfung der wässrigen Lösung.

[0053] Die Verweilzeit errechnet sich aus dem Quotienten des durchströmten Anlagenvolumens und des Betriebsvolumenstroms der Prozeßgase bei adiabater Verbrennungstemperatur.

[0054] Nach der Flammenhydrolyse werden in bekannter Art die Reaktionsgase und das entstandene mit Eisenoxid dotierte Siliciumdioxid-Pulver P1 abgekühlt und mittels eines Filter wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

[0055] In einem weiteren Schritt werden durch Behandlung mit wasserdampfhaltigem Stickstoff noch anhaftende Salzsäurereste vom Pulver entfernt.

[0056] Die Pulver P2 und P3 werden analog P1 hergestellt. Die Reaktionsparameter sind Tabelle 1 und die analytischen Daten der Pulver P1-P3 sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1:

Reaktionsparameter bei der Pulverherstellung				
		P1	P2	P3
$\text{SiCl}_4$	kg/h	0,57	0,57	0,23

# EP 1 308 240 A1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Reaktionsparameter bei der Pulverherstellung				
		P1	P2	P3
FeCl <sub>3</sub>	kg/h	1,27	4,06	0,41
Konz. FeCl <sub>3</sub>	[Gew.-%]	25	10	10
Adiabate Temp.	°C	1400	1010	1150
Verweilzeit (ca.)	ms	50	55	54

Tabelle 2:

Analytische Daten der Pulver 1 bis 3					
Pulver	Domäne	Domäne: SiO <sub>2</sub>	BET	Größe Maghemit	Sättigungs- magn.
		[Gew.-%]	[m <sup>2</sup> /g]	[nm]	[Am <sup>2</sup> /kg]
P1	Maghemit/ Magnetit	50:50	52	ca. 24	27,5
P2	Maghemit/ Magnetit	50:50	120	ca. 15	10
P3	Maghemit/ Magnetit	20:80	174	ca. 11	6,5

## Dispersionen

[0057] Als Dispergiervorrichtungen werden verwendet:

[0058] Dissolver: Typ LR 34 mit Dispergierscheibe (d=40 mm), Fa. Pendraulik, Springe (Deutschland).

[0059] Ultra Turrax: T25 basic mit Dispergierwerkzeug S 25N - 25G, Fa. IKA, Staufen (Deutschland)

[0060] Ultraschall-Prozessor UP400 S mit Ultraschallfinger 7 mm Durchmesser, Fa. Dr. Hielscher, Stuttgart (Deutschland)

[0061] **Dispersion D1:** 12,0 g des Pulvers P1 werden in 108 g destilliertes Wasser gegeben und anschliessend soviel 1M NaOH zugegeben, dass der pH-Wert zwischen 9,1 und 9,2 liegt. Mittels eines Dissolvers wird 5 min bei 2000 U/min dispergiert.

[0062] **Dispersion D2:** wie D1, jedoch anschliessend an Dispergierung mittels Dissolver, Dispergierung mittels eines Ultraturrax über einen Zeitraum von 5 min bei 10 000 U/min.

[0063] **Dispersion D3:** wie D2, jedoch anschliessend an Dispergierung mittels Dissolver und Ultraturrax, Dispergierung mittels Ultraschall über einen Zeitraum von 4 min bei einer Amplitude von 80 %.

[0064] **Dispersion D4 bis D7:** 9,6 g des Pulvers P1 werden in 110,4 g destilliertes Wasser gegeben und anschliessend soviel 1M NaOH zugegeben, dass der pH-Wert bei D4 bei 7,8, bei D5 bei 8,9, bei D6 bei 9,8 und bei D7 bei 10,7 liegt. Anschliessend wird wie unter D3 beschrieben dispergiert.

[0065] **Dispersion D8:** 0,6 g des Pulvers P2 werden in 119,4 g destilliertes Wasser gegeben und ohne Zugabe von NaOH wie unter D1 beschrieben dispergiert.

[0066] **Dispersion D9:** 0,6 g des Pulvers P2 werden in 119,4 g destilliertes Wasser gegeben und ohne Zugabe von NaOH wie unter D2 beschrieben dispergiert.

[0067] **Dispersion D10:** 0,6 g des Pulvers P2 werden in 119,4 g destilliertes Wasser gegeben und ohne Zugabe von NaOH wie unter D3 beschrieben dispergiert.

[0068] **Dispersion D11:** 6 g des Pulvers P2 werden in 114 g destilliertes Wasser gegeben und ohne Zugabe von NaOH wie unter D1 beschrieben dispergiert.

[0069] **Dispersion D12:** 6 g des Pulvers P2 werden in 114 g destilliertes Wasser gegeben und ohne Zugabe von NaOH wie unter D2 beschrieben dispergiert.

[0070] **Dispersion D13:** 6 g des Pulvers P2 werden in 114 g destilliertes Wasser gegeben und ohne Zugabe von NaOH wie unter D3 beschrieben dispergiert.

[0071] **Dispersion D14:** 6 g des Pulvers P3 werden in 114 g destilliertes Wasser gegeben und und anschliessend soviel 1M NaOH zugegeben, dass der pH-Wert bei 7,8 liegt. Anschliessend wird wie unter D3 beschrieben dispergiert.

[0072] **Dispersion D15:** 12 g des Pulvers P3 werden in 108 g destilliertes Wasser gegeben und und anschliessend soviel 1M NaOH zugegeben, dass der pH-Wert bei 8,8 liegt. Anschliessend wird wie unter D3 beschrieben dispergiert.

[0073] Die analytischen Werte der Dispersionen sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tab. 3:

Herstellung und analytische Werte der Dispersionen					
Dispersion	Pulver	Methode(*)	Füll- grad	pH	Partikel- größe d <sub>50</sub> (**)
			[Gew.-%]		[nm]
D1	P1	D	10	9,1	310
D2	P1	UT	10	9,1	200
D3	P1	US	10	9,1	140
D4	P1	US	8	7,8	590
D5	P1	US	8	8,9	250
D6	P1	US	8	9,8	120
D7	P1	US	8	10,7	180
D8	P2	D	0,5	ca. 3	1420
D9	P2	UT	0,5	ca. 3	610
D10	P2	US	0,5	ca. 3	380
D11	P2	D	5	ca. 3	880
D12	P2	UT	5	ca. 3	60
D13	P2	US	5	ca. 3	110
D14	P3	US	5	7,8	590
D15	P3	US	10	8,8	180

(\*) D: Dissolver; UT:Dissolver + Ultraturrax; US: Dissolver + Ultraturrax + Ultraschall

(\*\*) bestimmt 48 Stunden nach Dispersionsherstellung

### Patentansprüche

1. Abrasivpartikel enthaltende Dispersion, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese pyrogen hergestellte Partikel enthält, die superparamagnetischen Metalloxid-Domänen in einer nichtmagnetischen Metall- oder Metalloxyd-Matrix aufweisen.
2. Dispersion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Partikelgröße kleiner als 400 nm ist.
3. Dispersion nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die BET-Oberfläche der Partikel zwischen 50 und 600 m<sup>2</sup>/g liegt.
4. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** deren Feststoffgehalt zwischen 0,1 und 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, liegt.
5. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** deren pH-Wert zwischen 3 und 12 liegt.
6. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0,3 - 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, mindestens eines Oxidationsmittels enthält.
7. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zwischen 0,001 und 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, mindestens eines Oxidationsaktivators enthält.
8. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, mindestens eines Korrosionsinhibitors enthält.
9. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf

EP 1 308 240 A1

die gesamte Dispersion, mindestens eines oberflächenaktiven Stoffes enthält.

10. Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein weiteres Metall- oder Metallo-  
idoxid als Abrasiv enthält.

11. Verfahren zur Herstellung der Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man  
die Abrasivpartikel mit einem Energieeintrag von mindestens 200 KJ/m<sup>3</sup> dispergiert.

12. Verfahren zur Herstellung der Dispersion nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zur Vermahlung  
und Dispergierung der Abrasivpartikel eine Vorrichtung verwendet, bei der die zu dispergierenden Teilchen unter  
hohem Druck stehen, über eine Düse entspannt werden und miteinander oder gegen Wandbereiche der Vorrich-  
tung kollidieren.

13. Verwendung der Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zum chemisch-mechanischen Polieren von dielek-  
trischen Schichten, von Metallschichten, von Metalloidschichten, von Schichten mit niedriger Dielektrizitätskon-  
stante ("Low-k"-Materialien) und zur Abtrennung der Abrasivkörper nach dem chemischen-mechanischen Polie-  
ren.





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 02 1959

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	WO 00 68332 A (LEVIN LUDMILA ;MPM LTD (IL)) 16. November 2000 (2000-11-16) * Ansprüche 1,2 *	1,2,10	B24B1/00 H01F1/44
A	WO 94 10694 A (LORD CORP) 11. Mai 1994 (1994-05-11) * Seite 15, Zeile 16 - Seite 16, Zeile 29; Ansprüche 1-7,14,18 *	1,10	
A	WO 01 37291 A (GEIGER ALBERT ;WEINDEL KURT (DE); RIEDLING MICHAEL (DE); ROCHE DIA) 25. Mai 2001 (2001-05-25) * Ansprüche 1,2,11,15,16,18,39,47 *	1-3,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B24B H01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18. November 2002	Prüfer Decanniere, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

CPO FORM 1501 02 02 (PAC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 1959

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0068332 A	16-11-2000	US 6402978 B1	11-06-2002
		AU 4311100 A	21-11-2000
		EP 1190005 A1	27-03-2002
		WO 0068332 A1	16-11-2000
		US 6413441 B1	02-07-2002
WO 9410694 A	11-05-1994	CA 2148001 A1	11-05-1994
		CN 1088021 A	15-06-1994
		DE 69329975 D1	05-04-2001
		DE 69329975 T2	19-07-2001
		EP 0672294 A1	20-09-1995
		JP 8503009 T	02-04-1996
		JP 3226925 B2	12-11-2001
		RU 2115967 C1	20-07-1998
		WO 9410694 A1	11-05-1994
		US 5578238 A	26-11-1996
WO 0137291 A	25-05-2001	EP 1154443 A1	14-11-2001
		WO 0137291 A1	25-05-2001
		EP 1232502 A1	21-08-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82